

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31222

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04	CFD		C 0 8 J 7/04	CFDD
B 0 5 D 5/12			B 0 5 D 5/12	C
7/04			7/04	
7/24	3 0 1		7/24	3 0 1 E
	3 0 2			3 0 2 Z
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-185773	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成7年(1995) 7月21日	(72) 発明者	三浦 定美 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(72) 発明者	北澤 諭 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 制電性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 制電性、接着性、耐背面転写性、耐ブロッキング性に優れた制電性フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を重合して得られる制電性重合体を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた表面固有抵抗率が $10^5 \sim 10^{12} \Omega$ / □の制電性塗膜が設けられている制電性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を重合して得られる制電性重合体（A）を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた表面固有抵抗率が $10^5 \sim 10^{12} \Omega/\square$ の制電性塗膜が設けられている制電性フィルム。

【請求項2】 制電性塗膜が、制電性重合体（A）1～95重量%と、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の二次転移点が $20 \sim 150^\circ\text{C}$ のバインダー樹脂（B）5～99重量%との組成物を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた請求項1記載の制電性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は制電性フィルムに関し、更に詳しくは帯電防止性、接着性、耐背面転写性、耐ブロッキング性に優れた、磁気カード（例えばテレホンカード、プリペイドカード）、磁気テープ、磁気ディスク、電子材料、グラフィックフィルム等に有用な制電性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルからなるフィルムは、磁気カード等の磁気記録媒体、包装材料、写真材料、グラフィック材料等用として広く使用されている。しかしながら、かかるポリエステルフィルムは表面固有抵抗が大きく、摩擦等で帯電し易いという欠点を有している。フィルムが帯電すると、フィルム表面にゴミやほこりが付着し、これらによるトラブルが生じる。また、加工工程で放電が起こり、有機溶剤を用いている場合には引火の危険が生じる。

【0003】このような帯電によるトラブルを防ぐ方法の一つとして、フィルム表面に制電性塗膜を形成する方法が種々提案され、かつ実用化されている。この制電性塗膜に含有させる帯電防止剤としては低分子型のものや高分子型のものが知られているが、それぞれ長短を有する。そこで、帯電防止剤はその特性を用途に合わせて使い分けられている。

【0004】例えば低分子型の帯電防止剤としては、スルホン酸塩基を有する長鎖アルキル化合物（特開平4-28728号）等のような界面活性剤型のアニオン系帯電防止剤が知られており、また高分子型の帯電防止剤としては、主鎖にイオン化された窒素元素を有するポリマー（特開平3-255139号、特開平4-288127号、特開平6-172562号）や、スルホン酸塩変性ポリスチレン（特開平5-320390号）等が知られている。

【0005】しかし、低分子型の帯電防止剤を用いた制

電性塗膜では、帯電防止剤の一部が塗膜中を移動して界面に集積し隣接するフィルムの表面等に移行すること（いわゆる『背面転写』）による問題や、帯電防止性（制電性）が経時的に悪化するという問題がある。一方、高分子型の帯電防止剤を用いた制電性塗膜では、良好な制電性を得るために多量の帯電防止剤の配合が必要であったり、膜厚の厚い制電性塗膜を形成させることが必要であるため経済的でない。また、フィルム同士が剥離し難い（ブロッキング）欠点やインキや塗料の接着性が不足する等の欠点がありその解決が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解消し制電性、接着性、耐背面転写性に優れた制電性フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を重合して得られる制電性重合体（A）を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられた表面固有抵抗率が $10^5 \sim 10^{12} \Omega/\square$ の制電性塗膜が設けられている制電性フィルムにより達成される。以下、本発明について詳細に説明する。

【0008】【ベースフィルム】本発明においてベースフィルムにはポリエステルフィルムを用いるが、ベースフィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる線状ポリエステルである。

【0009】このジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を挙げることができ、特にテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0010】また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール等を挙げることができ、特にエチレングリコールが好ましい。

【0011】かかるポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート或いはポリエチレン-2, 6-ナフタレートの単独重合体が、高ヤング率である等の機械的特性に優れ、耐熱寸法安定性がよい等の熱的特性等に優れたフィルムが得られるため好ましい。

【0012】上述のポリエステルは、ポリエステルフィルムと制電性塗膜との接着性をより良好なものとする等のため、上記ジカルボン酸成分或いはグリコール成分等を共重合したポリエステルであってもよく、更に三官能以上の多価化合物をポリエステルが実質的に線状となる範囲（例えば5モル%以下）で少量共重合したポリエ

テルであってもよい。

【0013】かかるポリエステルは常法によりつくることができる。また、ポリエステルの固有粘度が0.50以上であるとフィルムの剛性が大きい等の機械的特性が良好となるため好ましい。

【0014】上記のポリエステルには、フィルムの滑り性を良好なものとするため、滑剤として平均粒径が0.005~2 μ m程度の有機や無機の微粒子を、例えば0.001~15重量%の配合割合で含有させることが好ましい。かかる微粒子の具体例として、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、カオリン、カーボンブラック等の無機微粒子や、架橋シリコーン樹脂、メラミン樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、架橋アクリル樹脂等の有機微粒子等を好ましく挙げることができる。

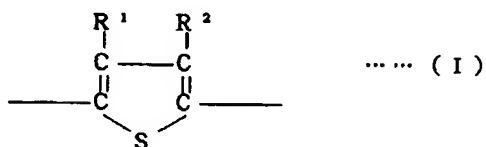
【0015】ポリエステルには前記微粒子以外に酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、蛍光増白剤、架橋剤、紫外線吸収剤等を必要に応じて添加することができる。

【0016】本発明に用いるポリエステルフィルムは、従来から知られている方法で製造することができる。例えば、前記ポリエステルを押出機にて加熱溶解し、回転冷却ドラム上にキャストして未延伸フィルムとし、次いで該未延伸フィルムを縦方向に2~7倍延伸して一軸延伸フィルムとし、好ましくはこの一軸延伸フィルムに本発明における水性塗液を塗布した後、70~150℃で乾燥しつつ、或いは乾燥した後横方向に1.1~8倍延伸することで製造できる。必要なら縦方向及び/又は横方向に更に延伸することもできる。また、延伸後に130~260℃で熱処理して配向結晶化を完結させることもできる。延伸温度はポリエステルの二次転移点(T_g)より高い温度とすることが好ましい。尚、延伸後のポリエステルフィルムの厚さは2~300 μ mであることが、フィルムの剛性が良好となるので好ましい。

【0017】【制電性重合体(A)】本発明に用いる制電性重合体(A)は、チオフェン及び/又はチオフェン誘導体を重合して得られる単独重合体または共重合体である。この制電性重合体(A)は、重合単位として下記式(I)、式(II)、式(III)及び/又は式(IV)で示される単位を主成分とする単独重合体または共重合体であり、この他の重合単位を共重合成分として少量含む共重合体であってもよい。

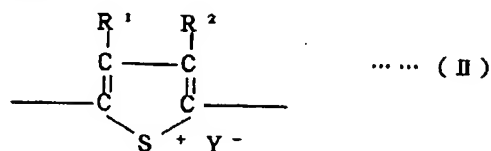
【0018】

【化1】



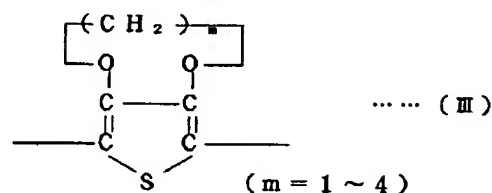
【0019】

【化2】



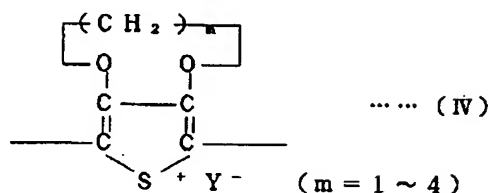
【0020】

【化3】



【0021】

【化4】



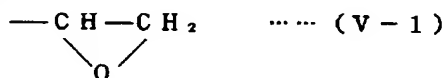
【0022】上記式(I)および式(II)でR¹、R²はそれぞれ水素元素(-H)、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、水酸基(-OH)、末端に水酸基を有する基(-R³OH)：R³は炭素数1~20の2価の炭化水素基(例えば、アルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基、アルキレン・アリーレン基等)、アルコキシ基(-OR⁴：R⁴は炭素数1~20の炭化水素基)、末端にアルコキシ基を有する基(-R³OR⁵：R⁵は炭素数1~4のアルキル基)、カルボキシル基(-COOH)、カルボキシル塩基(-COOM：Mはアルカリ金属元素、第4級アミンまたはテトラホスホニウム)、末端にカルボキシル基を有する基(-R³COOH)、末端にカルボキシル塩基を有する基(-R³COOM)、エステル基(-COOR⁵)、末端にエステル基を有する基(-R³COOR⁵)、スルホン酸基(-SO₃H)、末端にスルホン酸基を有する基(-R³SO₃H)、スルホン酸塩基(-SO₃M)、末端にスルホン酸塩基を有する基(-R³SO₃M)、スルホニル基(-SO₂R⁴)、末端にスルホニル基を有する基(-R³SO₂R⁴)、スルフィニル基(-S(=O)R⁴)、末端にスルフィニル基を有する基(-R³S(=O)R⁴)、アシル基(-C(=O)R⁶：R⁶は炭素数1~10の炭化水素基)、末端にアシル基を有する基(-R³C(=O)R⁶)、アミノ基(-NH₂)、末端にアミノ基を有する基(-R³NH₂)、アミノ基の水素元素の一部または全部が置換された基(-NR⁷R⁸：R⁷は水素元素、炭素数1~3のアル

キル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{OR}^6$ 、 R^8 は炭素数1~3のアルキル基、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{OR}^6$ 、アミノ基の水素元素の一部または全部が置換された基を末端に有する基 ($-\text{R}^3\text{NR}^7\text{R}^8$)、カルバモイル基 ($-\text{CONH}_2$)、末端にカルバモイル基を有する基 ($-\text{R}^3\text{CONH}_2$ または $-\text{R}^3\text{NHCONH}_2$)、カルバモイル基の水素元素の一部または全部が置換された基 ($-\text{CONR}^7\text{R}^8$)、カルバモイル基の水素元素の一部または全部が置換された基を末端に有する基 ($-\text{R}^3\text{CONR}^7\text{R}^8$)、ハロゲン基 ($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)、 R^4 の水素元素の一部がハロゲン元素で置換された基、 $-\text{[NR}^1\text{R}^2\text{R}^9]}$

$[\text{X}^-]$ で示される基 (R^9 は水素元素または炭素数1~20の炭化水素基、 X^- は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 R^1OSO_3^- 、 R^1SO_3^- 、 NO_3^- または R^1COO^- で示されるイオン)、リン酸塩基 ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OM})_2$)、末端にリン酸塩基を有する基 ($-\text{R}^3\text{P}(=\text{O})(\text{OM})_2$)、オキシラン基 (下記式 (V-1) で示される基) または末端にオキシラン基を有する基 (下記式 (V-2) で示される基) である。

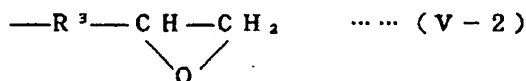
【0023】

【化5】



【0024】

【化6】

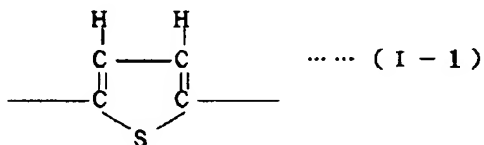


【0025】また、上記式 (II) および式 (IV) で Y^- は、陰イオンを有する元素または化合物 (Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 R^1OSO_3^- 、 R^1SO_3^- 、 NO_3^- 、 R^1COO^- 等) またはこれらの陰イオンを有する重合体を示す。

【0026】前記式 (I)、式 (II)、式 (III) 及び/又は式 (IV) で示される重合単位としては、例えば、下記式 (I-1) ~ 式 (I-12)、下記式 (II-1) ~ 式 (II-2)、下記式 (III-1) および下記式 (IV-1) ~ 式 (IV-2) を挙げることができる。

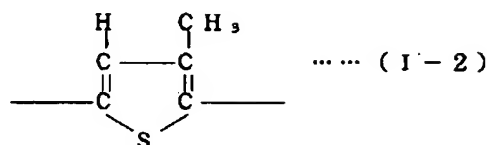
【0027】

【化7】



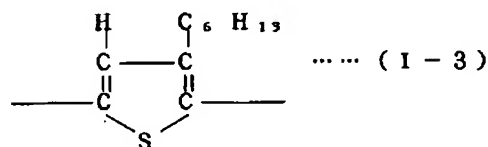
【0028】

【化8】



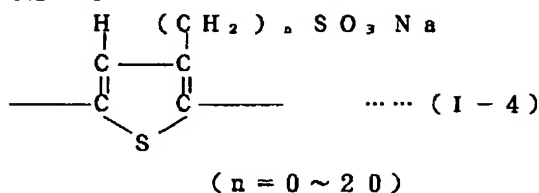
【0029】

【化9】



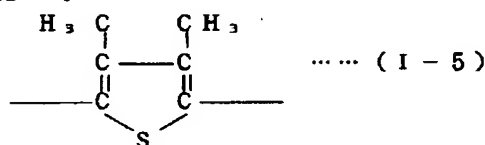
【0030】

【化10】



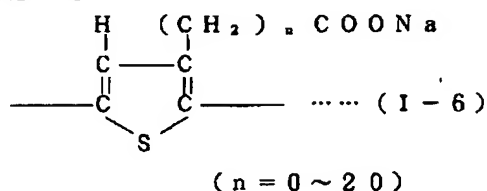
【0031】

【化11】



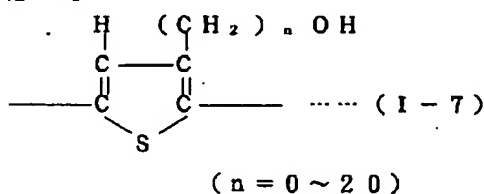
【0032】

【化12】



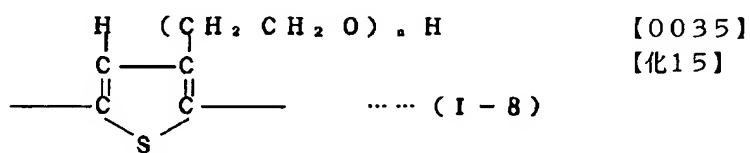
【0033】

【化13】



【0034】

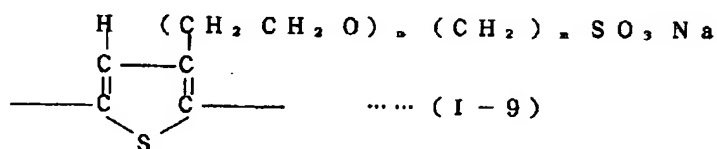
【化14】



【0035】

【化15】

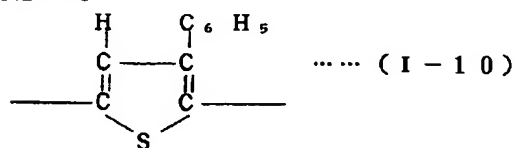
(n = 2 ~ 50)



(n = 2 ~ 50, m = 1 ~ 10)

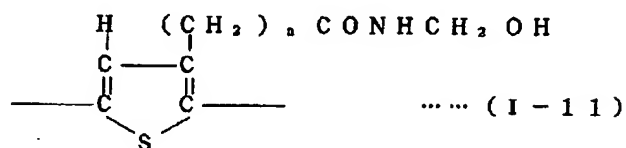
【0036】

【化16】



【0037】

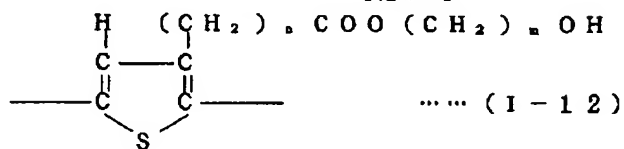
【化17】



(n = 0 ~ 20)

【0038】

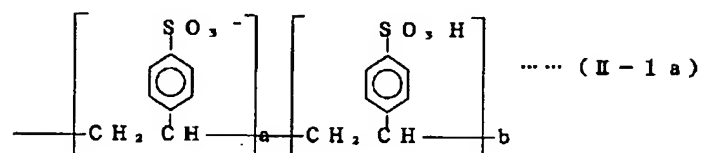
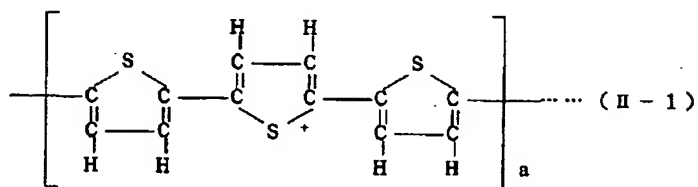
【化18】



(n = 0 ~ 20, m = 1 ~ 10)

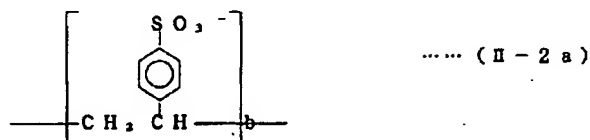
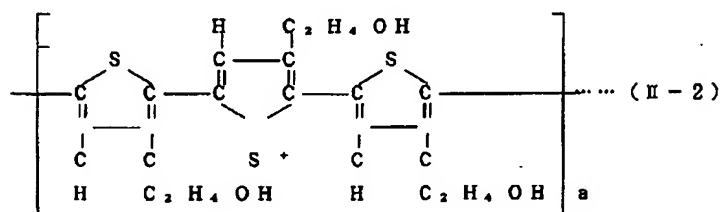
【0039】

【化19】



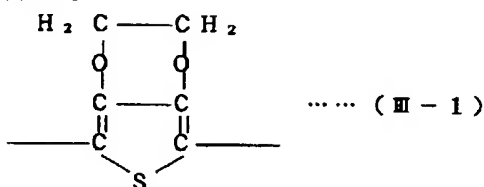
【0040】

【化20】



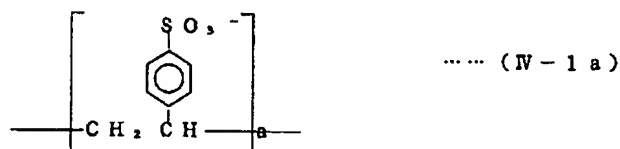
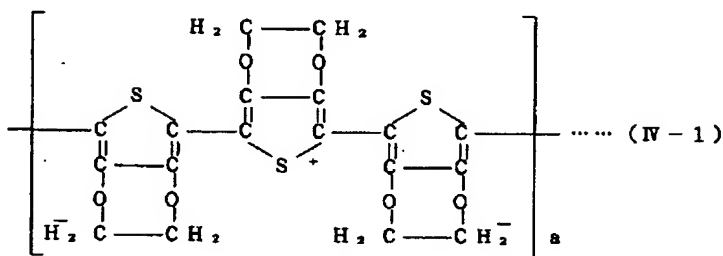
【0041】

【化21】



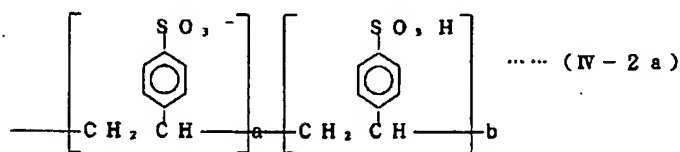
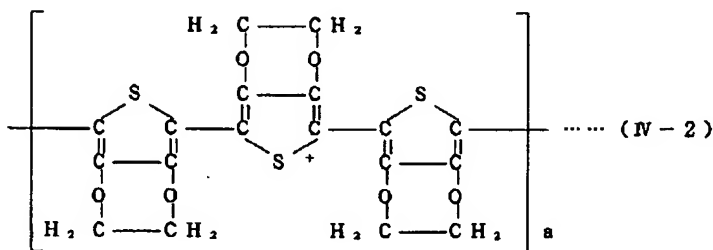
【0042】

【化22】



【0043】

【化23】



【0044】尚、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を重合して得られる制電性重合体(A)には、制電性を更に良好なものとするためドーピング剤を、例えば制電性重合体(A)100重量部に対し0.1~500重

量部配合することができる。このドーピング剤としては、 LiCl 、 $\text{R}^{10}\text{COOLi}$ (R^{10} :炭素数1~30の飽和炭化水素基)、 $\text{R}^{10}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{R}^{10}\text{COONa}$ 、 $\text{R}^{10}\text{SO}_3\text{Na}$ 、 R^{10}COOK 、 $\text{R}^{10}\text{SO}_3\text{K}$ 、テ

トリエチルアンモニウム、 I_2 、 $BF_3 \cdot Na$ 、 $BF_4 \cdot Na$ 、 $HClO_4$ 、 $CF_3 \cdot SO_3 \cdot H$ 、 $FeCl_3$ 、テトラシアノキノリン(TCNQ)、 $Na_2 B_{10} Cl_{10}$ 、フタロシアニン、ポルフィリン、グルタミン酸、アルキルスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸 Na (K、Li)塩、スチレン・スチレンスルホン酸 Na (K、Li)塩共重合体、ポリスチレンスルホン酸アニオン(例えば、前記式(II-2a)、式(IV-1a)で示される重合体)、スチレンスルホン酸・スチレンスルホン酸アニオン共重合体(例えば、前記式(II-1a)、式(IV-2a)で示される共重合体)等を挙げることができる。

【0045】[バインダー樹脂(B)]本発明においては、ポリエステルフィルムと制電性塗膜との接着性をより良好なものとするため、制電性重合体(A)にバインダー樹脂(B)を配合することができる。このバインダー樹脂(B)は、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ の樹脂であることが好ましい。この二次転移点が $20^\circ C$ 未満であると制電性塗膜の耐ブロッキング性が悪くなり、 $150^\circ C$ を超えると制電性塗膜の耐削れ性が不足する。

【0046】[ポリエステル樹脂]ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなる二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ の共重合ポリエステルである。ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、5-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸等を挙げることができる。また、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールA・アルキレンオキシド付加物等を挙げることができる。

【0047】尚、二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ の共重合ポリエステルは、ジカルボン酸成分として芳香族ジカルボン酸を主成分として用い、グリコール成分を二次転移点が上記の範囲となるよう選ぶことにより得ることができる。

【0048】かかるポリエステル樹脂は常法によりつくることができ、平均分子量が $10,000 \sim 50,000$ であることが、制電性塗膜の耐削れ性が良好となり、制電性フィルムの耐ブロッキング性が良好となるめ好ましい。

【0049】[アクリル樹脂]アクリル樹脂は、アクリル酸エステル系単量体を重合して得られる二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ のアクリル系共重合体である。このアクリル酸エステル系単量体としては、例えばメタクリル酸

メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、クロトン酸エチル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等を挙げることができる。

【0050】このアクリル系共重合体は、上記のアクリル酸エステル系単量体の少なくとも1種とアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ソーダ、メタクリル酸カリ、アクリル酸アンモニウム、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド等のアクリル酸系単量体を重合して得られる共重合体であってもよい。

【0051】アクリル系共重合体には、この他に塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルエーテル、ブタジエン、イソブレン、ビニルスルホン酸ソーダ等の単量体を共重合成分として用いることもできる。

【0052】尚、アクリル系共重合体には、アクリル酸塩成分、メタクリル酸塩成分、アクリル酸成分、アクリルアミド成分、アクリル酸2-ヒドロキシエチル成分、N-メチロールアクリルアミド成分等の親水性成分が共重合成分として含まれることが、水性塗液中での分散性や溶解性を良好なものとなるため好ましい。また、分子側鎖に官能基を有する共重合体であってもよい。

【0053】また、二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ のアクリル系共重合体は、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルのような硬質成分を主成分として用い、共重合成分としてアクリル酸エステルのような軟質成分を二次転移点が上記の範囲となる割合で共重合させることにより得ることができる。更にアクリル系共重合体の二次転移点は、メチロール基やメトキシメチル基等を有する成分を共重合成分として用い、これらの基を架橋させることにより調整することができる。

【0054】アクリル系共重合体の平均分子量は $10,000 \sim 50,000$ であることが、制電性塗膜の耐削れ性が良好となり、制電性フィルムの耐ブロッキング性が良好となるめ好ましい。

【0055】[アクリル変性ポリエステル樹脂]アクリル変性ポリエステル樹脂は、前記のポリエステル樹脂に前記のアクリル酸エステル系単量体及び/又はアクリル酸系単量体を重合して得られる二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ の変性共重合体である。例えば、水性液中のポリエステル樹脂に、前記のアクリル酸エステル系単量体及び/又はアクリル酸系単量体をラジカル開始剤を用いてグラフト重合させることにより得ることができる。この変性共重合体は、分子側鎖に官能基を有するものであってもよい。また、変性共重合体の平均分子量は $10,000 \sim 50,000$ であることが、制電性塗膜の耐削れ性が良好となり、制電性フィルムの耐ブロッキング性が良好となるめ好ましい。

【0056】尚、二次転移点が $20 \sim 150^\circ C$ のアクリル

ル変性ポリエステル樹脂は、二次転移点が20～150℃の共重合ポリエステルに対し、メタクリル酸メチルやメタクリル酸エチルのような硬質成分と、アクリル酸エステルのような軟質成分とをアクリル変性ポリエステル樹脂の二次転移点が20～150℃となる割合で共重合させることにより得ることができる。

【0057】[ポリウレタン樹脂]ポリウレタン樹脂は、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエステル、ジイソシアネート、ジアミン、グリコール、ジメチロールアロピオン酸塩等からつくられる二次転移点が20～150℃のポリウレタン系重合体である。ポリウレタン系重合体の平均分子量は耐削れ性の点で5,000～50,000であることが、制電性塗膜の耐削れ性が良好となり、制電性フィルムの耐ブロッキング性が良好となるめ好ましい。

【0058】尚、二次転移点が20～150℃のポリウレタン樹脂は、芳香族ポリエーテルまたはポリエステルを含むプレポリマー、芳香族ジイソシアネート、アルキレンジアミン、アルキレングリコール、ジメチロールアロピオン酸塩を用いて得ることができる。

【0059】本発明において用いるバインダー樹脂には、上記のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂から選ばれる1種の樹脂を単独で用いることができ、或いは2種以上の樹脂を混合して用いることもできる。

【0060】[制電性塗膜]本発明における制電性塗膜は、チオフェン及び／又はチオフェン誘導体を重合して得られる制電性重合体(A)を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられる表面固有抵抗率が $10^5 \sim 10^{12} \Omega/\square$ の塗膜である。この表面固有抵抗率が $10^5 \Omega/\square$ 未満であると塗膜が脆くなり、 $10^{12} \Omega/\square$ を超えると制電性が不足する。

【0061】また、本発明における制電性塗膜は、制電性重合体(A)1～95重量%(特に5～60重量%)と、前記のバインダー樹脂(B)5～99重量%(特に40～95重量%)との組成物を含む水性塗液を塗布し、乾燥、延伸してつくられたものであることが好ましい。

【0062】制電性重合体(A)と、バインダー樹脂(B)の割合が上記の範囲であると、ポリエステルフィルムと制電性塗膜との接着性が良好となり、制電性塗膜の制電性、接着性及耐削れ性が良好となるため好ましい。

【0063】制電性重合体(A)とバインダー樹脂(B)との組成物は、例えば、制電性重合体(A)とバインダー樹脂(B)とを混合する方法により得ることができるが、微粒子状のバインダー樹脂(B)の表面に制電性重合体(A)を被覆する方法や、制電性重合体(A)に含まれる官能基とバインダー樹脂(B)に含まれる官能基とを化学的に結合させる方法によっても得る

ことができる。

【0064】制電性塗膜の成分としては、前記成分以外に制電性塗膜の接着性、耐溶剤性、耐水性を調整する等の目的でエポキシ樹脂、ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂、水溶性樹脂(例えばセルロース系樹脂)等を少量配合することができる。

【0065】制電性塗膜の成分として、この他に塗膜の滑り性や耐ブロッキング性を良好なものとするため、滑剤として平均粒径が0.01～20 μ m程度の無機や有機の微粒子を、例えば0.001～5重量%の配合割合で含有させることができる。かかる微粒子の具体例として、シリカ、アルミナ、酸化チタン、カーボンブラック、カオリン、炭酸カルシウム等の無機微粒子、ポリスチレン樹脂、架橋ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、架橋アクリル樹脂、メラミン樹脂粒子、シリコン樹脂、フッ素樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機微粒子等を好ましく挙げることができる。この有機微粒子は、塗膜内で微粒子の状態を保つことができる樹脂であれば、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよく、また目的に応じた架橋度で架橋された樹脂であってもよい。

【0066】前記微粒子以外にも界面活性剤、酸化防止剤、着色剤、顔料、蛍光増白剤、可塑剤、架橋剤、有機滑剤(滑り剤)、紫外線吸収剤、他の帯電防止剤等を必要に応じて添加することができる。

【0067】[水性塗液]本発明においては、前記組成物を含む水性塗液を用いて制電性塗膜を塗設するが、水性塗液の固形分濃度は1～30重量%が好ましく、特に2～20重量%が好ましい。固形分濃度がこの範囲にあると水性塗液の粘度が塗布に適したものになる。本発明に用いる水性塗液は、水溶液、水分散液、乳化液等任意の形態で用いることができる。また、水性塗液には少量の溶剤が含まれていてもよい。

【0068】[塗膜の塗設]本発明においては、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、前記水性塗液を塗布し、加熱乾燥し、延伸することにより制電性塗膜を塗設するが、水性塗液の塗布方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えばグラビアコート法、リバースロールコート法、ダイコート法、キスコート法、リバースキスコート法、オフセットグラビアコート法、マイヤーバーコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法、カーテンコート法等を単独または組み合わせて適用することができる。水性塗液のWET塗布量は走行しているフィルム1m²当たり1～40g、特に2～20gが好ましい。塗布量がこの範囲であると乾燥が容易になり、かつ塗布斑が生じ難いので好ましい。

【0069】本発明で水性塗液を塗布するフィルムは、延伸可能なポリエステルフィルムである。この延伸可能なポリエステルフィルムとしては、例えばポリエステル

を加熱溶融せしめ、そのままフィルム状とした未延伸フィルム；未延伸フィルムを縦方向（長手方向）または横方向（幅方向）の何れか一方に例えば70～140℃で延伸せしめた一軸延伸フィルム；縦方向或いは横方向の一軸延伸フィルムを横方向或いは縦方向に例えば150～200℃で逐次延伸せしめた（更に延伸可能な）二軸延伸フィルム、または未延伸フィルムを縦方向および横方向の二方向に例えば70～150℃で同時延伸せしめた（更に延伸可能な）二軸延伸フィルムを挙げることができる。ポリエステルフィルムの延伸後のフィルム厚さは20～500 μ m、特に3～260 μ mであることが好ましい。

【0070】尚、制電性塗膜の厚さは0.01～1 μ m、特に0.02～0.6 μ mであることが好ましい。制電性塗膜の厚さが0.01 μ m未満であると制電性が不足することがあり、1 μ mを超えると塗膜表面が粗れたり塗膜が削れ易くなることがある。

【0071】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、フィルムの特性は下記に示す方法で測定した。また、平均分子量は、数平均分子量を示す。

【0072】1. 制電性（表面固有抵抗値）

25℃、35%RHの条件にて保持したフィルムサンプルの塗膜塗設面の表面固有抵抗値を振動容量型電位差測定器TR-84M型（タケダ理研製）で測定した。

【0073】2. 接着性（インキ接着性）

フィルムの塗膜塗布面に、末端ビスアクリルポリウレタンオリゴマー、光重合開始剤、光増感剤および紅着色剤を配合したインキ紫外線硬化インキを6 μ m塗布し、紫外線を照射して硬化させインキ被膜をつくった。次いでこの被膜面にセロテープを貼付してから剥離し、剥離状況から接着性を下記のとおり評価した。

A：セロテープとインキ被膜の間で剥離した。（接着性良好）

B：インキ被膜が部分的に凝集破壊した状態で剥離した。（接着性やや良好）

C：フィルムとインキ被膜の間で剥離した。（接着性不良）

【0074】3. 耐背面転写性

フィルムの塗膜非塗設面（ブランクサンプル）の水接触角を測定する。次いで、フィルムの塗膜塗設面と塗膜非塗設面とを合わせて55℃、75%RH、5kg/cm²の条件で7時間保持した後、塗膜非塗布面の水接触角を測定し、ブランクサンプルの水接触角との変化の程度を求め、耐背面転写性を下記の基準で評価した。

【0075】

A：水接触角変化が±5%未満（耐背面転写性良好）

B：水接触角変化が±5以上10%未満（耐背面転写性やや良好）

C：水接触角変化が±10%以上（耐背面転写性不良）

尚、水接触角の変化が大きいことは著しい背面転写が生じたことを意味する。背面転写が起こると塗膜非塗設面の表面エネルギーが変り、この面への塗工性や接着性が低下する。

【0076】【実施例1】固有粘度0.64のポリエチレンテレフタレートを溶融して冷却ドラム上にキャストして未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを92℃に加熱し縦方向に3.5倍延伸して一軸延伸フィルムとした。次いでこの一軸延伸フィルムの片面に、前記式（IV-2）を繰り返し単位とする共重合体（平均分子量：12,600）14重量部に前記式（IV-2a）を繰り返し単位とする共重合体（式（IV-2a）のaが27モル%、bが73モル%の共重合体、平均分子量：38,700）を24重量部ドーピングした制電性重合体〔S-1〕38重量%、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸54モル%、イソフタル酸37モル%、アジピン酸5モル%および5-Naスルホイソフタル酸4モル%、グリコール成分としてエチレングリコール92モル%、ジエチレングリコール5モル%、1,4-ブタンジオール3モル%を用いて得られた共重合ポリエステル（E-1：Tg59℃、平均分子量20,660）35重量%、メタクリル酸メチル成分32モル%、メタクリル酸エチル成分45モル%、アクリル酸エチル成分14モル%、メタクリル酸グリシジル7モル%、アクリル酸2-ヒドロキシエチル成分3モル%及びN-メトキシメチルアクリルアミド成分3モル%の共重合体（A-1：Tg61℃、平均分子量83,550）15重量%、ポリビニルアルコール2重量%並びにエチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロック共重合体（平均分子量：6,440）10重量%からなる組成物の5重量%水性塗液をグラビアコーターで塗布した。次いで、104℃で乾燥後、108℃で横方向に3.9倍延伸し、更に220℃で熱処理して総厚さ78 μ m、塗膜厚さ0.12 μ mの積層フィルムをつくった。この積層フィルムの特性を表1に示す。

【0077】【比較例1】塗膜を塗設しない以外は実施例1と同様にして二軸延伸フィルムを得た。このフィルムの特性を表1に示す。

【0078】【実施例2～9および比較例2～3】塗膜の組成および塗膜厚さを表1に示すとおり替えた以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。この積層フィルムの特性を表1に示す。

【0079】

【表1】

	制電性塗膜組成(重量%) ^{a)}			塗膜厚さ (μm)	フィルム特性		
	制電性重合体	バインダー樹脂			表面固有抵抗 (Ω)	インキ接着性	耐背面転写性
実施例1	S1 (38%)	E1 (35%)	A1 (15%)	0.12	1.5×10^{11}	A	A
実施例2	S1 (38%)	E1 (35%)	A1 (15%)	0.18	1.4×10^{11}	A	A
実施例3	S1 (38%)	E1 (35%)	A1 (15%)	0.09	1.5×10^{11}	A	A
実施例4	S2 (31%)	E1 (42%)	A1 (15%)	0.14	5.6×10^{11}	A	A
実施例5	S2 (31%)	E1 (42%)	A1 (15%)	0.18	6.7×10^{11}	A	A
実施例6	S1 (34%)	E1 (39%)	K1 (15%)	0.11	3.5×10^{11}	A	A
実施例7	S1 (34%)	E1 (39%)	K1 (15%)	0.18	3.0×10^{11}	A	A
実施例8	S3 (31%)	A1 (42%)	K1 (15%)	0.12	3.9×10^{11}	A	A
実施例9	S1 (88%)	----	----	0.11	4.8×10^9	B	A
比較例1	----	----	----	----	6.7×10^{11}	C	----
比較例2	----	E1 (46%)	A1 (42%)	0.11	8.7×10^{10}	A	A
比較例3	S4 (31%)	E1 (42%)	A1 (15%)	0.12	9.6×10^{11}	A	C

^{*}1: ポリビニルアルコール2重量%

エチレンオキシド・プロピレンオキシド・ブロック共重合体10重量%

【0080】表1に示した結果から明らかなように、本発明の制電性フィルムは制電性に優れ、かつ接着性、耐背面転写性に優れたものであった。

【0081】尚、表1の塗膜組成で[S-2]、[S-3]、[S-4]および[K-1]は下記の重合体、共重合体または化合物を示す。

【0082】[S-2]: 前記式(I-1)の成分が89モル%、前記式(I-4)の成分が7モル%および前記式(I-8)の成分が4モル%の共重合体(平均分子量10,450、共重合体81重量部に対しポリスチレンスルホン酸カリウム19重量部をドーピング)

[S-3]: 前記式(I-2)の成分が87モル%、前記式(I-4)の成分が6モル%および前記式(I-7)の成分が7モル%の共重合体(平均分子量8,660、共重合体82重量部に対しポリスチレンスルホン酸ナトリウム18重量部をドーピング)

[S-4]: $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Li}$

[K-1]: 前記E-1(43重量部)にアクリル酸エ

チル(24モル%)、メタクリル酸エチル(74モル%)およびアクリル酸(2モル%)57重量部をグラフト重合させた共重合体(平均分子量: 58,500)

【0083】

【発明の効果】本発明においては、制電性塗膜の成分として特定構造の制電剤を使用するため、比較的薄い塗膜でも高い制電性が得られ、かつ接着性、耐背面転写性に優れた制電性フィルムが得られる。本発明の制電性フィルムは、特に磁気カード用に有用であり、例えば、本発明フィルムの塗布面に末端ビスアクリルポリウレタンオリゴマー、ビスアクリルビニルポリマー等に光重合開始剤、光増感剤、着色剤を配合したインキを印刷して紫外線照射して硬化させ、反対面に磁性酸化鉄、変性塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ポリイソシアネート、分散剤からなる磁気塗料を塗布、乾燥した後、保護層を設ける。このフィルムを裁断することによって磁気カードを得ることが出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成7年7月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】3. 耐背面転写性

フィルムの塗膜非塗設面(ブランクサンプル)の水接触角を測定する。次いで、フィルムの塗膜塗設面と塗膜非塗設面とを合わせて55℃、75%RH、5kg/cm²の条件で7時間保持した後、塗膜非塗布面の水接触角を測定し、ブランクサンプルの水接触角との変化の程度を求め、耐背面性転写性を下記の基準で評価した。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B29C 55/02

B32B 27/00

27/18

識別記号

庁内整理番号

7639-4F

FI

B29C 55/02

B32B 27/00

27/18

技術表示箇所

A

D

27/36
G11B 5/704
// B29K 67:00
B29L 7:00
9:00
C08L 67:00

27/36
G11B 5/704